

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087666 A1

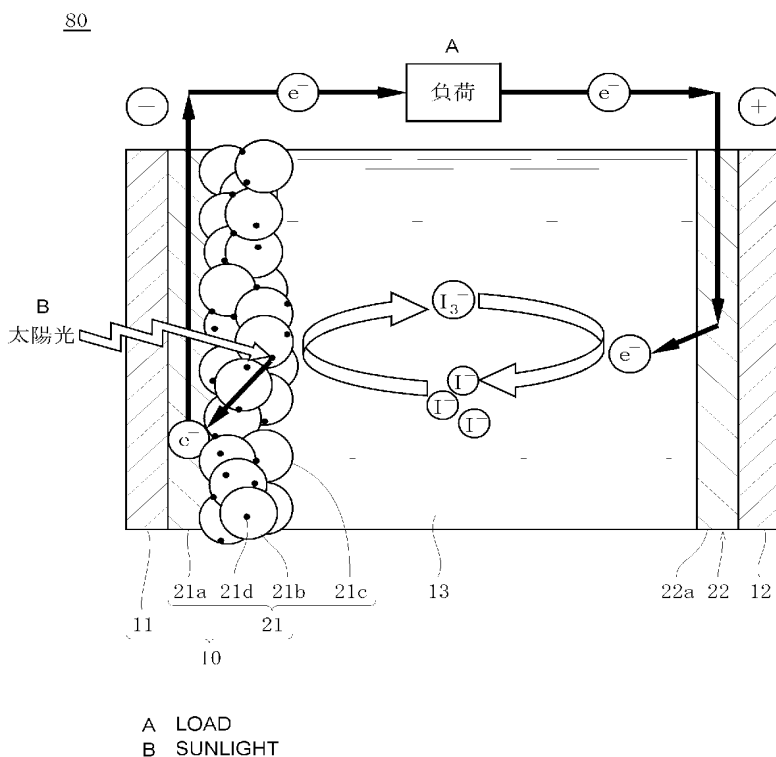
- (51) 国際特許分類⁷: C01G 23/07,
H01L 31/04, H01M 14/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003712
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 4 日 (04.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-075641 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
アエロジル株式会社 (NIPPON AEROSIL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1630913 東京都新宿区西新宿二丁目 3 番
1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 聡 (UCHIDA,
Satoshi) [JP/JP]; 〒9820807 宮城県仙台市太白区八
木山南 3 丁目 1 1 番地の 3 Miyagi (JP). 実平 義隆
(SANEHIRA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒9820801 宮城県仙
台市太白区八木山本町 1 丁目 2 1 番地の 1 Miyagi
(JP). ブランドル パウル (BRANDL, Paul) [JP/JP]; 〒
5100841 三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロジ
ル株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 落合 満 (OCHIAI,
Mitsuru) [JP/JP]; 〒1630913 東京都新宿区西新宿二丁
目 3 番 1 号 日本アエロジル株式会社内 Tokyo (JP). 今
野 和久 (KONNO, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒5100841 三重県
四日市市三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社 四日
市工場内 Mie (JP). 鈴木 茂 (SUZUKI, Shigeru) [JP/JP];
〒5100841 三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロ
ジル株式会社 四日市工場内 Mie (JP).

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM OXIDE PARTICLES, PHOTOELECTRIC CONVERTER USING SUCH TITANIUM OXIDE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SUCH TITANIUM OXIDE PARTICLES

(54) 発明の名称: 酸化チタン粒子及びこの酸化チタン粒子を用いた光電変換素子並びにその酸化チタン粒子の製造方法



(57) Abstract: Disclosed are titanium oxide particles which are generally equal in the primary particle size, do not agglomerate even when they are not dispersed in a dispersion liquid and is thus excellent in storage life, do not generate chlorine which is hard to handle, and has excellent dispersibility in an acidic aqueous solution. Titanium oxide particles (21c) contain 70-95 weight% of anatase crystals, and has a BET specific surface area of 65-120 m²/g and an oil absorption of 70-90 ml/100 g which is measured according to JIS K5101. Also disclosed is a photoelectric converter (10) comprising a light-transmitting base (11) and a porous film (21b) formed on the base (11) to which film a dye is adsorbed. This porous film (21b) contains the titanium oxide particles (21c).

(57) 要約: 一次粒径が揃い、分散液中に分散させなくても凝集が発生せず保存性に優れ、取扱いの難しい塩素が発生せず、酸性水溶液への分散性に優れた酸化チタン粒子を得る。本発明の酸化チタン粒子 21c はアナターゼ結晶を 70~95 重量% 含み、その BET 比表面積が 65~120 m²/g であり、更に JIS K5101 に基づく方法で測定された吸油量が 70~90 ml/100 g である。光電変換素子 10 は、光透過性を有する基材 11 と、この基材

[続葉有]

WO 2005/087666 A1



(74) 代理人: 須田 正義 (SUDA, Masayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 1 1 番 1 号日本生命東池袋ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

酸化チタン粒子及びこの酸化チタン粒子を用いた光電変換素子並びに
その酸化チタン粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子の導電膜に分散するのに適した酸化チタン粒子と、この酸化チタン粒子を用いた光電変換素子と、酸化チタン粒子の製造方法と、この光電変換素子を用いた色素増感太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、この種の酸化チタン粒子の製造方法として、酸化チタン粒子にドーパントとしてニオブ又はタンタルを添加した液相法による酸化チタン微粒子の作製方法(例えば、特許文献1参照。)が開示されている。この酸化チタン微粒子を加水分解法で作製する場合には、酸化チタン前駆体を液槽で水と混合し、加熱し、更に後処理する。上記ニオブ又はタンタルは上記混合工程又は加熱工程で添加される。具体的には、先ずチタンアルコキシドの加水分解の際に、ニオブ又はタンタルの化合物を作用させることによりドーパントを添加する。上記ニオブ又はタンタルの化合物がニオブ又はタンタルのアルコキシドである。またチタンアルコキシドの加水分解触媒としてアミンを用いる。次に酸化チタン前駆体又は酸化チタン前駆体と配位子とにより形成された錯体のいずれか一方又は双方と水とを含有する混合物を圧力容器内で150〜300℃に加熱する。上記酸化チタン前駆体としては、ハロゲン化チタン又はオルトチタン酸エステルを用いる。この方法で製造された酸化チタン微粒子を用いると、短絡電流が増大し、光電変換効率に優れた光電変換素子を製造できると述べられている。

[0003] また別の方法として、気相法による低塩素で低ルチル含有の酸化チタン超微粒子の製造方法が開示されている(例えば、特許文献2参照。)。この製造方法では、四塩化チタンを含むガスと酸化性ガスを800〜1100℃の反応器に導入して、四塩化チタンを含むガスを酸化性ガスと反応させ、次いで例えば乾式脱塩素法で生成した酸化チタンから塩素を除去している。

特許文献1:特開2003-252624号公報(請求項1、段落[0006]、段落[0007])

特許文献2:国際公開 WO 03/074426号(請求項11、17及び18)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、上記従来の特許文献1に示された液相法による酸化チタン微粒子の作製方法では、ナノサイズのアルコキシドから作製した微細粒子の凝集を抑制するために、常に分散液中に分散させておかねばならず、固液比や液性(pH)を調製することが非常に難しい不具合があった。

また、上記従来の特許文献2に示された気相法による低塩素で低ルチル含有の酸化チタン超微粒子の製造方法では、除去した塩素の取扱いが難しい問題点もあった。

本発明の目的は、一次粒径が揃っており、また分散液中に分散させなくても凝集が発生せずかつ保存性に優れ、取扱いの難しい塩素が発生せず、更に酸性水溶液への分散性に優れている、酸化チタン粒子及びその製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、短絡電流密度及び光電変換効率が低い、酸化チタン粒子を用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 請求項1に係る発明は、アナターゼ結晶を70〜95重量%含み、BET比表面積が $65\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ であり、更にJIS K5101に基づく方法で測定された吸油量が70〜90ml/100gである酸化チタン粒子である。

この請求項1に記載された酸化チタン粒子は、一次粒径が揃い、凝集が発生せず、更に酸性水溶液への分散性に優れている。

[0006] 請求項2に係る発明は、図1に示すように、光透過性を有する基材11と、この基材11上に形成されかつ色素21dを吸着した多孔質膜21bとを備えた光電変換素子の改良である。

その特徴ある構成は、色素21dを吸着した多孔質膜21bが、アナターゼ結晶を70〜95重量%含み、BET比表面積が $65\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ であり、更にJIS K5101に基づく方法で測定された吸油量が70〜90ml/100gである酸化チタン粒子21cを含むところにある。

この請求項2に記載された光電変換素子では、多孔質膜21bの単位体積当りの比表面積が増大するため、吸着色素量が増え、この光電変換素子10を用いた色素増感太陽電池80の短絡電流密度が高くなり、光電変換効率が高くなる。

[0007] 請求項4に係る発明は、上記特許文献2とは異なる気相法をベースにしており、水素を燃焼させた火炎中で四塩化チタンを火炎加水分解して酸化チタン粒子を製造する方法の改良である。

その特徴ある構成は、上記火炎の理論燃焼温度を400〜700℃に設定するところにある。

この請求項4に記載された方法で酸化チタン粒子を製造すると、一次粒径が揃っており、凝集が発生せず、更に酸性水溶液への分散性に優れている、請求項1に記載された酸化チタン粒子を得ることができる。

[0008] 請求項5に係る発明は、図1に示すように、請求項2又は3に記載の光電変換素子10を用いた色素増感太陽電池である。

この請求項5に記載された色素増感太陽電池では、多孔質膜21bの単位体積当りの比表面積が増大するため、吸着色素量が増え、短絡電流密度が高くなり、光電変換効率が高くなる。

発明の効果

[0009] 以上述べたように、本発明によれば、酸化チタン粒子がアナターゼ結晶を70〜95重量%含み、そのBET比表面積が65〜120m²/gであり、更にJIS K5101に基づく方法で測定された吸油量が70〜90ml/100gであるので、一次粒径が揃い、凝集が発生せず、酸性水溶液への分散性に優れており、色素増感太陽電池の電極として用いるのに最適である。

また光電変換素子の光透過性を有する基材上に色素を吸着した多孔質膜を形成し、この色素を吸着した多孔質膜が上記酸化チタン粒子を含めば、多孔質膜の単位体積当りの比表面積が増大するため、吸着色素量が増え、この光電変換素子を用いた色素増感太陽電池の短絡電流密度が高くなり、光電変換効率が高くなる。

また水素を燃焼させた火炎中で四塩化チタンを火炎加水分解して酸化チタン粒子を製造するとき、水素の燃焼による火炎の理論燃焼温度を400〜700℃に設定すれ

ば、上記一次粒径が揃って、分散液に分散させなくても凝集が発生せず、また取扱いの難しい塩素が発生せず、酸性水溶液への分散性に優れている純度99.5%以上の酸化チタン粒子を得ることができる。

更に上記光電変換素子を用いた色素増感太陽電池は、多孔質膜の単位体積当りの比表面積が増大するため、吸着色素量が増え、短絡電流密度が高くなり、光電変換効率が高くなる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明実施形態の酸化チタン粒子を含む光電変換素子を用いた色素増感太陽電池の断面構成図である。

[図2]高純度の四塩化チタンを火炎加水分解して酸化チタン粒子を製造するプロセスを示す図である。

[図3]実施例2及び比較例1の酸化チタン粒子からなる粉体の粒度分布を示す図である。

[図4]実施例3及び比較例2の色素増感太陽電池のI-Vカーブ特性を示す図である。

符号の説明

- [0011] 10 光電変換素子
11 第1基材(基材)
21b 多孔質膜
21c 酸化チタン粒子
21d 色素
80 色素増感太陽電池

発明を実施するための最良の形態

[0012] 次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

この実施の形態の酸化チタン粒子(チタニア(TiO_2)粒子)はアナターゼ結晶を70〜95重量%、好ましくは75〜90重量%含み、そのBET比表面積が $65\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $70\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ であり、更にJIS K5101に基づく方法で測定された吸油量が $70\sim 90\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $70\sim 85\text{ml}/100\text{g}$ である。ここで酸化チタン

粒子のBET比表面積を $65\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ の範囲に限定したのは、 $65\text{m}^2/\text{g}$ 未満では酸化チタン粒子の粒径が大きくなる不具合があり、 $120\text{m}^2/\text{g}$ を越えると酸化チタンの生産性が極端に低下するからである。更に酸化チタンの吸油量を $70\sim 90\text{ml}/100\text{g}$ の範囲に限定したのは、 $70\text{ml}/100\text{g}$ 未満では酸化チタンを分散した酸性水溶液を用いて調製したペースト(以下、酸性水系ペーストという)の粘度が低くなり過ぎ、 $90\text{ml}/100\text{g}$ を越えると酸性水系ペーストの粘度が高くなり過ぎるからである。

[0013] このように構成された酸化チタン粒子の製造方法を説明する。

上記高純度の四塩化チタン液を加熱して気化させるとともに、この気化した四塩化チタンを水素及び空気と混合して原料混合ガスを調製する。更に水素を燃焼させた火炎中で、上記原料混合ガスを火炎加水分解して酸化チタン粒子を製造する。なお、上記火炎の理論燃焼温度を $400\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $450\sim 600^\circ\text{C}$ に設定する。ここで、上記火炎の理論燃焼温度を $400\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲に設定したのは、 400°C 未満では酸化チタンの生産性が極端に低下し、 700°C を越えると製造された酸化チタン粒子の粒径が大きくなる不具合があるからである。

[0014] 上記火炎加水分解法による酸化チタン粒子の製造方法を具体的に説明する。

図2に示すように、先ず四塩化チタンを蒸発器51で気化した後に混合器52に供給し、この気化された四塩化チタンを混合器52内で酸素(空気)と混合する。次にこの混合ガスはバーナ53に水素とともに供給されて燃焼される。即ち、四塩化チタンをバーナ53で火炎加水分解することにより、酸化チタン粒子(チタニア粒子)と副生成物(塩酸)が生成される。更にこの酸化チタン粒子及び副生成物を冷却ゾーン54で冷した後、副生成物の塩酸を塩酸分離器56で除去する。脱塩された酸化チタン粒子は貯蔵サイロ57に貯えられる。なお、火炎加水分解の条件、例えば四塩化チタン、酸素(空気)、水素の供給量等を変えることにより、生成される酸化チタン粒子の粒径をコントロールできるようになっている。

[0015] 上記酸化チタン粒子を用いた光電変換素子10の製造方法を説明する。

先ず第1基材11の上に第1導電膜21aを形成する(図1)。次いでこの第1導電膜21aの上に酸性水系ペーストを塗布して乾燥する。この第1導電膜21aは、第1基材11の一方の面、両面或いは全面に、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング

法、加水分解法等により形成する。第1基材11としては、光透過性を有するガラス板又は光透過性を有しかつ可撓性を有するプラスチックフィルムを用いることが好ましく、第1導電膜21aとしては、酸化錫にフッ素をドーピングした膜(FTO)や、酸化インジウムに少量の酸化錫を混合した膜(ITO膜)を用いることが好ましい。上記第1導電膜21aの表面抵抗率は $5\sim 15\ \Omega/\square$ であることが好ましい。

[0016] また酸性水系ペーストは次の方法により調製する。先ず上述した火炎加水分解法で製造した酸化チタン粒子を硝酸、塩酸、硫酸等の酸性水溶液と混合して、酸化チタン粒子が分散した酸性水溶液を調製する。この酸性水溶液のpHは3以下であることが好ましい。酸性水溶液のpHを3以下にしたのは、酸化チタン粒子21cの界面電位が制御され、酸化チタン粒子21cの分散性が高まるからである。次いでこの酸化チタン粒子を分散した酸性水溶液に増粘剤、分散剤等を加えて均一に混合し、酸性水系ペーストを調製する。増粘剤としては、ポリエチレングリコール等のグリコール類が例示され、分散剤としては、アセチルアセトン、Triton-X100(アルキルフェノキシポリエチレングリコール型非イオン性界面活性剤)が例示される。増粘剤としてポリエチレングリコールを添加するのは、酸性水系ペーストの粘度を高めて厚膜の形成を可能とするだけでなく、酸性水系ペーストの加熱中に蒸散することにより、酸化チタン粒子21cを含む多孔質膜21bにその表面から裏面に貫通する連通孔を形成させるとともに、この多孔質膜21bの第1導電膜21aとの密着強度を高めるためである。分散剤としてTriton-X100のような界面活性剤を用いれば、加熱後に残留成分が残らないという利点がある。

[0017] 次に多孔質膜21bの形成方法を説明する。第1基材11としてガラス板を用いた場合、上記酸性水系ペーストを第1基材11の第1導電膜21a上に、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、スクリーン印刷法等により塗布し乾燥した後に、電気炉に入れて大気中で $300\sim 600^\circ\text{C}$ に30～90分間保持して焼成し、第1導電膜21a上に多孔質膜21bを形成する。この多孔質膜21bは第1導電膜21a及び後述する色素21dとともに作用電極21を構成する。ここで、焼成温度を $300\sim 600^\circ\text{C}$ に範囲に限定したのは、 300°C 未満では燃焼しきれない有機添加物が残留して色素の吸着を阻害したり、酸化チタン粒子自体の焼結が不十分なため高い光電変換特性が得られ

ないという不具合があり、600℃を越えると第1基材11が軟化して作用電極21の作製に支障をきたすという不具合があるからである。また焼成時間を30〜90分間に範囲に限定したのは、30分間未満では焼結不良を起す不具合があり、90分間を越えると焼成による粒成長が進行し過ぎて比表面積が低下するという不具合があるからである。また第1基材として可撓性を有するプラスチックフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム)を用いた場合、上記酸性水系ペーストを第1基材の第1導電膜上に、スキージ(アプリケーター)法、スクリーン印刷法、電着法、スプレー法、DJP(Direct jet printing)法等により塗布し、必要に応じてプレス成型した後に、マイクロ波を照射して、第1導電膜上に多孔質膜を形成する。

- [0018] 次に第1導電膜21a上に多孔質膜21bを作製した第1基材11を色素溶液に浸漬することにより、多孔質膜21bに色素21dを吸着させて定着させる。色素21dとしては、ルテニウム錯体の他、光電効果を示す有機色素、具体的には、メチン色素、キサントゲン系色素、ポルフィリン色素、フタロシアニン色素、アゾ系色素、クマリン系色素等を用いることが好ましく、これらの色素からなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合色素を光電変換材料として用いることもできる。色素21dとして、ルテニウム錯体を用いる場合、ルテニウム錯体をアセトニトリル、t-BuOH、エタノール等の単独溶媒若しくはこれらの混合溶媒に溶解して色素溶液を調製し、この色素溶液の濃度を 5×10^{-4} モルに調製する。また上記第1基材11の色素溶液への浸漬は、通常、室温下で20時間程度行われる。ここで、第1基材11の色素溶液への浸漬時間を20時間程度としたが、色素溶液を沸点近くまで加熱・還流することにより、最短5分程度まで縮めることができ、酸化チタン粒子の膜厚や電極の損傷リスク等を考慮して、適宜操作温度との兼合いで吸着色素量が最大となるように留意する。更に上記色素を吸着した多孔質膜21b表面は洗浄後、乾燥される。これにより光電変換素子10が作製される。

このように製造された光電変換素子10では、単位体積当りの吸着色素量及び単位面積当りの吸着色素量が多いため、この光電変換素子10を用いた色素増感太陽電池80の短絡電流密度が高くなり、その結果として光電変換効率が高くなる。

- [0019] 次に上記光電変換素子10を用いた色素増感太陽電池80の製造方法を説明する

。

第2基材12に第2導電膜22aを形成することにより対極22を作製する。第2導電膜22aは、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、加水分解法等により第2基材12の一方の面、両面或いは全面に形成される。第2基材12としては、ガラス板又は可撓性を有するプラスチックフィルムを用いることが好ましく、第2導電膜22aとしては、白金箔、酸化錫にフッ素をドーピングした膜(FTO)や、酸化インジウムに少量の酸化錫を混合した膜(ITO膜)等を用いることが好ましい。また第1基材11の作用電極21と第2基材12の対電極22とを所定の間隔をあけて対向させた状態で、作用電極21及び対電極22間に電解質溶液13を貯留する。電解質溶液13は、リチウムイオンなどの陽イオンや塩素イオンなどの陰イオンからなる支持電解質と、この支持電解質中に存在するヨウ素-ヨウ素化合物や臭素-臭素化合物などの酸化還元対と、アルコール系(エタノール、t-ブタノール、)又はニトリル系(アセトニトリル、メキシアセトニトリル、3-メキシプロピオニトリル)の単独溶媒又は混合溶媒とを混合して調製される。なお、第1基材11の作用電極21と第2基材12の対電極22との間隔を所定値に保つために、厚さ10〜30 μ mの樹脂フィルム製スペーサ(図示せず)を作用電極21及び対電極22間に介装する。また上記電解質溶液13の漏洩を防止するために、作用電極21及び対電極22間であって、これらの周縁にエポキシ樹脂などの電気絶縁性接着剤を塗布して硬化させる。これにより色素増感太陽電池80が作製される。

このように製造された色素増感太陽電池80では、単位体積当りの吸着色素量及び単位面積当りの吸着色素量が多いため、短絡電流密度が高くなり、その結果として光電変換効率が高くなる。

実施例

[0020] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

四塩化チタンガスの流量が110kg/時となり、水素ガスの流量が30Nm³/時となり、空気の流量が600Nm³/時となるように、原料ガスを混合し、この原料混合ガスを図2の火炎加水分解装置のバーナ53に導入して、火炎加水分解を行い、酸化チタン粒子を作製した。この酸化チタン粒子を実施例1とした。なお、上記火炎加水分解

における火炎の理論燃焼温度は510℃であった。

<実施例2>

四塩化チタンガスの流量が100kg/時となり、水素ガスの流量が27Nm³/時となり、空気の流量が660Nm³/時となるように、原料ガスを混合し、この原料混合ガスを実施例1で用いた火炎加水分解装置のバーナに導入して火炎加水分解を行い、酸化チタン粒子を作製した。この酸化チタン粒子を実施例2とした。なお、上記火炎加水分解における火炎の理論燃焼温度は450℃であった。

<比較例1>

四塩化チタンガスの流量が120kg/時となり、水素ガスの流量が33Nm³/時となり、空気の流量が500Nm³/時となるように、原料ガスを混合し、この原料混合ガスを実施例1で用いた火炎加水分解装置のバーナに導入して火炎加水分解を行い、酸化チタン粒子を作製した。この酸化チタン粒子を比較例1とした。なお、上記火炎加水分解における火炎の理論燃焼温度は720℃であった。

[0021] <比較試験1及び評価>

実施例1、実施例2及び比較例1の酸化チタン粒子に含まれるアナターゼ結晶の含有割合(重量%)と、酸化チタンのBET比表面積(m²/g)及び吸油量(ml/100g)を測定した。その結果を、四塩化チタンガス、水素ガス及び空気の各流量と、火炎の理論燃焼温度とともに、表1に示す。なお、酸化チタン粒子に含まれるアナターゼ結晶の含有割合は、粉末X線回折法により測定して求めた。また酸化チタンのBET比表面積は、酸化チタン粒子の表面に、占有面積が既知の気体分子(窒素分子)を吸着させて、この気体分子の吸着量を測定して求めた。更に吸油量は、JIS K5101に基づく方法で測定した。具体的には、吸油量A(ml/100g)は、2.00gの酸化チタン粒子をガラス板上に載せ、煮あまに油を少量ずつマイクロビューレットからガラス板上に滴下し、規定の金属ヘラでよく混合し、油と酸化チタン粒子の混合物がパテ状となり成形性をもった時点で終点とし、このときのあまに油量V(ml)を測定した後に、次の式(1)を用いて算出した。

$$A = (V / 2.00) \times 100 \quad \cdots \cdots (1)$$

[0022] [表1]

| | 原料混合ガスの流量 | | | 火炎の理論 燃焼温度 (°C) | アナターゼ結晶 の含有割合 (重量%) | BET 比表面積 (m ² /g) | 吸油量 (ml/100g) |
|-------|------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------|
| | 四塩化チタン (kg/時) | 水素 (Nm ³ /時) | 空気 (Nm ³ /時) | | | | |
| 実施例 1 | 110 | 30 | 600 | 510 | 88 | 73 | 71 |
| 実施例 2 | 100 | 27 | 660 | 450 | 87 | 86 | 78 |
| 比較例 1 | 120 | 33 | 500 | 720 | 81 | 51 | 65 |

[0023] 表1から明らかなように、比較例1ではBET比表面積が51m²/gと小さかったのに対し、実施例1及び2ではBET比表面積が73m²/g及び86m²/gと大きくなった。また比較例1では吸油量が65ml/100gと少なかったのに対し、実施例1及び2では吸油量が71ml/100g及び78ml/100gと多くなった。この結果、酸性水溶液の粘度が適切であったことが判った。

[0024] <比較試験2及び評価>

実施例2及び比較例1の酸化チタン粒子からなる粉体の粒度分布を測定した。この測定は、酸化チタン粒子からなる粉体を電子顕微鏡で撮影し、その写真から1つずつ数えて一次粒子の粒度分布を測定した。その結果を図3に示す。

図3から明らかなように、実施例2の酸化チタン粒子からなる粉体の粒度分布曲線は比較例1の酸化チタン粒子からなる粉体の粒度分布曲線よりシャープになっており、実施例2の酸化チタン粒子の方が比較例1の酸化チタン粒子より一次粒径が揃っていることが判った。

[0025] <実施例3>

先ず実施例2の酸化チタン粒子からなる粉体2.1gを硝酸水(pH:0.7)4.9gと混合して酸化チタン粒子が分散した酸性水溶液を調製した。次いでこの酸化チタン粒子が分散した酸性水溶液に、アセチルアセトン0.21gと、ポリエチレングリコール(平均分子量:500,000)0.105gを混合して酸性水系ペーストを調製し、この酸性水系ペーストを第1導電膜21a付き第1基材11の第1導電膜21a上に、縦及び横がそれぞれ5mmの正形状に塗布した。上記第1導電膜21a付き第1基材11は、ガラス

板の一方の面に第1導電膜21a(酸化錫にフッ素をドーブした膜)を蒸着した日本板硝子社製のものであり、第1導電膜21aの表面抵抗率は $15\ \Omega/\square$ であった。次に上記酸性水系ペーストを塗布した第1導電膜21a付き第1基材11を電気炉に入れ、大気中で 500°C に30分間保持して焼成し、第1導電膜21a上に酸化チタン粒子21cを含む多孔質膜21bを作製した。更に色素21dとしてRuthenium535-bisTBA(Solaronix社製)を用い、この色素21dをアセトニトリルとt-BuOHとの混合溶剤に溶解し、この色素溶液の濃度を 5×10^{-4} モルに調製した。この色素溶液に上記第1基材11を12時間浸漬して色素21dを多孔質膜21bに吸着させて定着させた。この色素21dを吸着した多孔質膜21b表面をアセトニトリルで洗浄して乾燥した。これにより第1基材11上に第1導電膜21a、多孔質膜21b及び色素21dからなる作用電極21を形成した光電変換素子10を作製した。

[0026] 一方、ガラス板からなる第2基材12の一方の面に、厚さ $0.1\ \mu\text{m}$ の第2導電膜22a(白金箔)を蒸着することにより対電極22を作製した。電解質溶液13としては、ヨウ化リチウム0.1モルと、ヨウ素0.05モルと、4-*t*-ブチルピリジン0.5モルと、1-プロプル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨージド0.6モルとを混合して調製したメトキシアセトニトリル溶液を用いた。次に作用電極21と対電極22との間に、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のハイミランフィルム(三井・デュポンポリケミカル社製)により形成された樹脂フィルム製スペーサ(図示せず)を介装した後に、両電極21, 22間に電解質溶液13を封入して色素増感太陽電池80を作製した。この色素増感太陽電池80を実施例3とした。

[0027] <比較例2>

比較例1の酸化チタン粒子からなる粉体2.1gを硝酸水(pH:0.7)4.9gと混合して酸性水溶液を調製した後に、この酸化チタン粒子が分散した酸性水溶液に、アセチルアセトン0.21gと、ポリエチレングリコール(平均分子量:500,000)0.105gを混合して酸性水系ペーストを調製したことを除いて、実施例3と同様にして色素増感太陽電池を作製した。この色素増感太陽電池を比較例2とした。

<比較試験3及び評価>

実施例3及び比較例2の色素増感太陽電池に、300Wのソーラーシミュレータ(Oriel社製)を光源とし、照射光量が $100\text{mW}/\text{cm}^2$ [AM(エア・マス)1.5G]となるよ

うに光を照射しながら、ポテンシオスタッド(北斗電工社製のHSV-100F)を使用してI-Vカーブ特性をそれぞれ測定した。その結果を図4に示す。

図4から明らかなように、比較例2の色素増感太陽電池では短絡電流密度が 10.9 mA/cm^2 と低かったのに対し、実施例3の色素増感太陽電池では短絡電流密度が 12.2 mA/cm^2 と高くなった。

また実施例3及び比較例2の色素増感太陽電池の光電変換効率 η (%)をそれぞれ測定した。この光電変換効率 η (%)は、上記I-Vカーブ特性測定から得られた V_{oc} (開放電圧値:V)、 I_{sc} (短絡電流値:mA)、 ff (フィルタファクタ値)、 L (照射光量: mW/cm^2)、 S (多孔質膜の面積: cm^2)を用いて次の式(1)を用いて算出した。

$$\eta = (V_{oc} \times I_{sc} \times ff \times 100) / (L \times S) \quad \cdots \cdots (1)$$

その結果、比較例2の光電変換効率は5.56%と低かったのに対し、実施例3の光電変換効率は6.21%と高くなった。

産業上の利用可能性

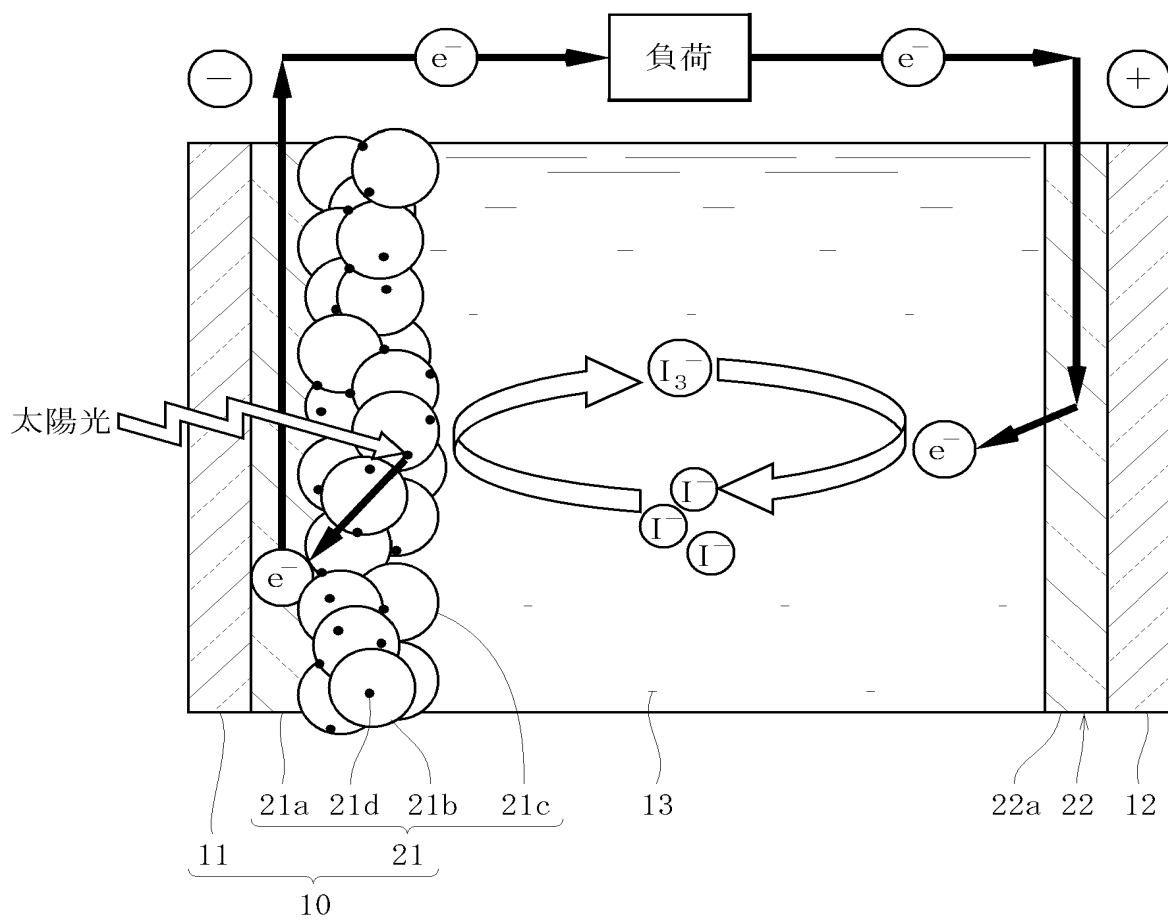
[0028] 本発明の酸化チタン粒子を、色素増感太陽電池の光電変換素子の導電膜に分散させることにより、色素増感太陽電池の短絡電流密度及び光電変換効率が向上し、これにより太陽電池の利用促進を図ることができる。

請求の範囲

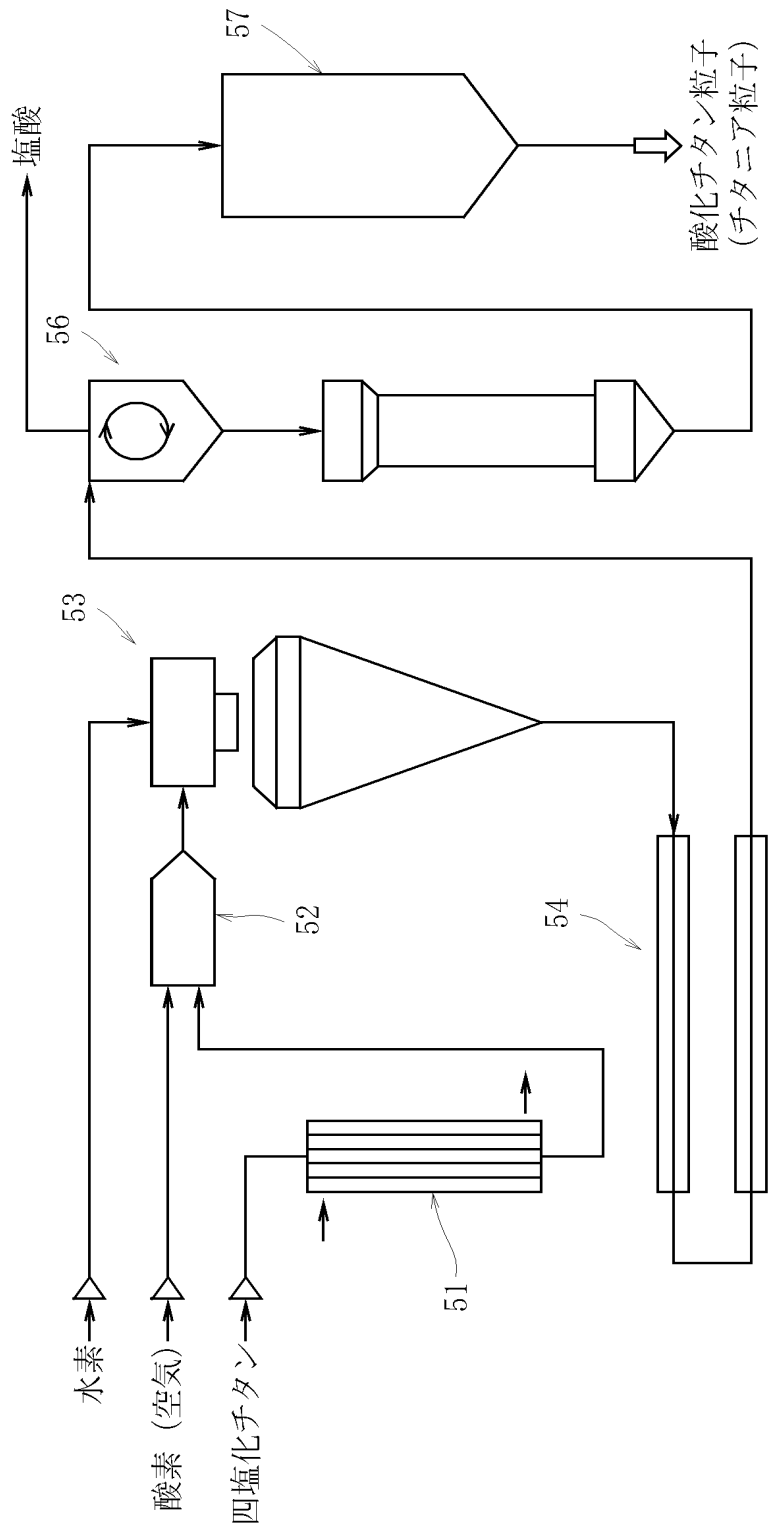
- [1] アナターゼ結晶を70～95重量%含み、BET比表面積が $65\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ であり、更にJIS K5101に基づく方法で測定された吸油量が70～90ml/100gである酸化チタン粒子。
- [2] 光透過性を有する基材(11)と、この基材(11)上に形成されかつ色素(21d)を吸着した多孔質膜(21b)とを備えた光電変換素子において、
前記色素(21d)を吸着した多孔質膜(21b)が、アナターゼ結晶を70～95重量%含み、BET比表面積が $65\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ であり、更にJIS K5101に基づく方法で測定された吸油量が70～90ml/100gである酸化チタン粒子(21c)を含むことを特徴とする光電変換素子。
- [3] 基材(11)がガラス板又は可撓性を有するプラスチックフィルムである請求項2記載の光電変換素子。
- [4] 水素を燃焼させた火炎中で四塩化チタンを火炎加水分解して酸化チタン粒子を製造する方法において、
前記火炎の理論燃焼温度を $400\sim 700^\circ\text{C}$ に設定することを特徴とする酸化チタン粒子の製造方法。
- [5] 請求項2又は3に記載の光電変換素子(10)を用いた色素増感太陽電池。

[図1]

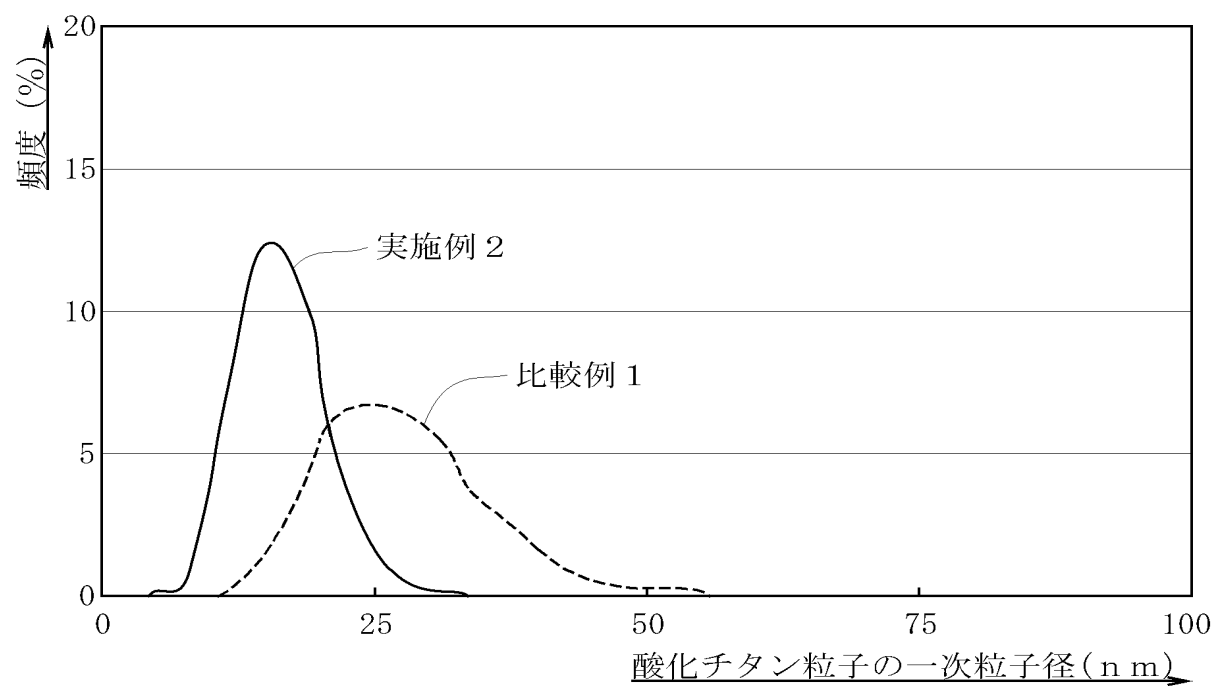
80



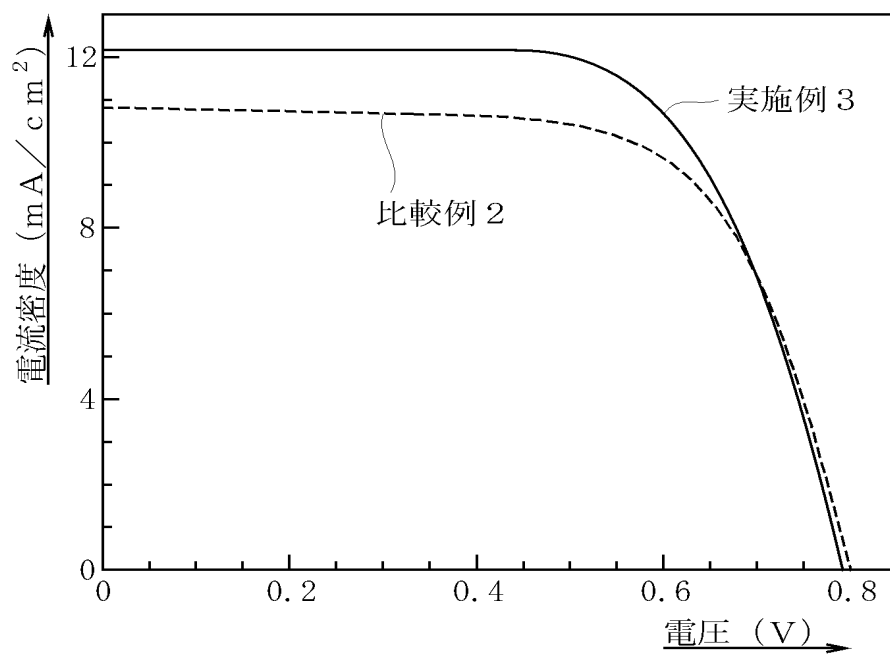
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C01G23/07, H01L31/04, H01M14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01G1/00-23/08, H01L31/04, H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X Y | JP 57-123824 A (Mitsubishi Metal Corp.), 02 August, 1982 (02.08.82), Claims; description, page 2, upper left column, lines 8 to 9 (Family: none) | 1, 4 2-3, 5 |
| Y A | JP 2003-252624 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Par. Nos. [0001] to [0006], [0018], [0074] to [0077] (Family: none) | 2-3, 5 1, 4 |
| Y A | JP 2002-261310 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claims; Par. Nos. [0001] to [0004], [0020], [0095] to [0108] (Family: none) | 2-3, 5 1, 4 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May, 2005 (25.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | | |
|---|---|--|--|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. C17 C01G23/07、H01L31/04、H01M14/00 | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. C17 C01G1/00-23/08、H01L31/04、H01M14/00 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| X Y | JP 57-123824 A (三菱金属株式会社) 1982.08.02、特許請求の範囲、明細書第2頁左上欄第8行~明細書第2頁左上欄第9行 (ファミリーなし) | 1, 4 2-3, 5 | |
| Y A | JP 2003-252624 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.09.10、【0001】~【0006】、【0018】、【0074】~【0077】 (ファミリーなし) | 2-3, 5 1, 4 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | |
| 国際調査を完了した日 25.05.2005 | | 国際調査報告の発送日 07.6.2005 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y A | JP 2002-261310 A (富士写真フイルム株式会 社) 2002.09.13、特許請求の範囲、【0001】～ 【0004】、【0020】、【0095】～【0108】(ファ ミリーなし) | 2-3, 5 1, 4 |